

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012497642

WPI Acc No: 1999-303746/\*199926\*

XRAM Acc No: C99-089303

XRPX Acc No: N99-227553

Use of carboxamide gemini surfactant(s) - in formulations for cleaning hard and soft surfaces, for body care compositions and in agrochemical and hydro-chemical applications

Patent Assignee: HUELS AG (CHEM )

Inventor: BROCK M; KOCH H; KWETKAT K

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19750246	A1	19990520	DE 1050246	A	19971113	199926 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1050246 A 19971113

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19750246	A1	10	C11D-001/825	

Abstract (Basic): DE 19750246 A

NOVELTY - Carboxamide gemini surfactants are used in formulations for a variety of non-detergent applications.

DETAILED DESCRIPTION - Carboxamide gemini surfactants of formula:  $R_1-[CO-NX-R_2]_z-NY-COR_3$  (I) are useful as components of formulations for: (1) cleaning hard and soft surfaces, (2) for cosmetic purposes, for body care or (3) for agrochemical or hydrochemical purposes.

(where:  $R_1, R_3 = 1-22C$  linear or branched, (un)saturated hydrocarbyl;  $R_2 =$  a spacer, comprising an optionally branched 2-100 C chain, with 0-20 oxygen (O), 0-20 nitrogen (N), 0-4 sulfur (S) and 0-3 phosphorus (P) atoms, having 0-20 substituents, e.g. of OH, COOH,  $NH_2$  and/or acylamino, and containing 0-100 alkoxy groups;  $X, Y = (C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bH$  or  $(C_2H_4O)_c(C_3H_6O)_dQ$ ;

$a = 0-50$ ;  $b = 0-60$ , provided that  $R_2$  is not  $C_2H_4$  when  $b = 0$ ;  $a+b = 1-100$ ;  $c = 0-20$ ;  $d = 0-20$ ;  $c+d = 1-40$ ;  $Q = CH_2COOM, SO_3M, P(O)(OM)_2, C_2H_4SO_3M$  or  $OC(O)C_2H_3(SO_3M)COOM'$ ;  $M$  and  $M' =$  alkali(ne earth) metal, ammonium or alkanol ammonium).

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: Use of gemini surfactants (I) as:

- (i) components of textile or leather auxiliaries and disinfectants;
- (ii) dispersants in coating compositions and therapeutic compositions, and in emulsion or suspension polymerisation; and
- (iii) flotation aids for ore processing.

USE - Gemini surfactants can be used as textile or leather auxiliaries, in disinfectants or dispersants, for emulsion or suspension polymerisation or as flotation aids (claimed).

Dwg.0/0

Title Terms: CARBOXAMIDE; SURFACTANT; FORMULATION; CLEAN; HARD; SOFT; SURFACE; BODY; CARE; COMPOSITION; AGROCHEMICAL; HYDRO; CHEMICAL; APPLY  
Derwent Class: A25; A96; A97; B07; C07; D18; D21; D25; E19; F06; G02; J01; P41

International Patent Class (Main): C11D-001/825

International Patent Class (Additional): A61K-007/075; A61K-007/48; A61K-007/50; B01F-017/22; B03D-001/006; C09D-007/02; C14C-011/00; D06M-013/419; D06M-015/53



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 197 50 246 A 1

⑳ Aktenzeichen: 197 50 246.6  
㉑ Anmeldetag: 13. 11. 97  
㉒ Offenlegungstag: 20. 5. 99

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 11 D 1/825  
A 61 K 7/075  
A 61 K 7/50  
A 61 K 7/48  
D 06 M 13/419  
D 06 M 15/53  
C 09 D 7/02  
C 14 C 11/00  
B 03 D 1/006  
B 01 F 17/22

DE 197 50 246 A 1

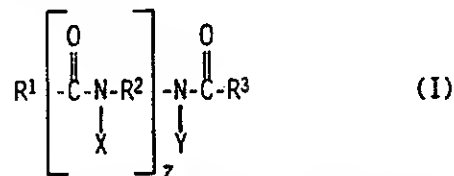
㉔ Anmelder:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

㉕ Erfinder:  
Kwetket, Kleus, Dr., 44534 Lünen, DE; Brock,  
Micheel, Dr., 46514 Schermbeck, DE; Koch, Herbert,  
Dr., 46348 Raasfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

④ Verwendung von Carbonamidgruppen-haltigen Gaminitsiden

⑤ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Geminitsiden gemäß DE 4440328 A1 mit der allgemeinen Formel III,



in der R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen; R<sup>2</sup> einen Spacer aus einer Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die Sauerstoffatome, Stickstoffatome, Schwefelatome und/oder Phosphoratome enthalten sowie funktionelle Seitengruppen und Alkoxygruppen tragen kann; X und Y unabhängig voneinander jeweils einen Substituenten der Formel -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>α</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>β</sub>H (III) bedeuten, in der α = 0 bis 50, β = 0 bis 50, α + β = 1 bis 100 ist, wobei R<sup>2</sup> nicht C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ist, wenn β = 0 ist, oder X und Y unabhängig voneinander jeweils einen Substituenten der Formel -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>D)<sub>τ</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>δ</sub>FR (II) bedeuten, in der τ = 0 bis 20, δ = 0 bis 20, τ + δ = 1 bis 40 ist, wobei R<sup>2</sup> nicht C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ist, wenn β = 0 ist und wobei FR für einen funktionellen Rest -CH<sub>2</sub>-COOM, -SO<sub>3</sub>M, -P(O)(OM)<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>M oder -O-CID-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>M)-CO<sub>2</sub>M' steht, worin M und M' ein Alkali-, Ammonium-, Alkenolammonium- oder 1/2 Erdalkalium bedeutet,

als Bestandteil von Formulierungen zur Reinigung von harten oder weichen Oberflächen, für koametische Zwecke, zur Körperpflege, für agro- oder hydrochemische Zwecke; von Textil- oder Lederhilfsmitteln und Desinfektionsmitteln; als Dispergetor in Beschichtungsmitteln, therapeutischen Zubereitungen sowie bei Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen oder als ...

DE 197 50 246 A 1

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung bestimmter Carbonamidgruppen-haltiger Geminitside die in DE 44 40 328 A1 sowie in WO 96/14926 beschrieben sind, allein oder in Kombination mit anderen Tensiden für bestimmte, in der Folge näher erläuterte Zwecke.

Die Zusammensetzung von Tenside (oder oberflächenaktive Stoffe) enthaltenden Formulierungen ist eine komplexe Aufgabe. Wenn diese Formulierungen z. B. Reinigungsmittel sind, müssen sie in der Lage sein, Verschmutzungen der verschiedensten Art von sehr unterschiedlichen Oberflächen zu entfernen. Besonders die schnelle und effiziente Entfernung von fettigen oder öligen Anschmutzungen ist im allgemeinen problematisch. Neben den ausschließlich reinigungstechnischen Anforderungen werden die ökotoxikologischen Anforderungen an Reinigungsmittel – wie auch an Tenside enthaltende Formulierungen für andere, in der Folge näher erläuterte Zwecke – immer stringenter.

Zur Schonung der natürlichen Ressourcen gehört jedoch nicht allein die Verwendung von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sondern auch und besonders die Herstellung von immer wirksameren Formulierungen, die mit geringeren Mengen denselben Effekt erzielen wie ältere, eingeführte Tenside und zudem den Anforderungen an ihre biologische Abbaubarkeit und an die Verträglichkeit mit der menschlichen Haut genügen. Darüber hinaus müssen die immer kompakter werdenden tensidhaltigen Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel auch bei ebenfalls aus ökologischen Gründen sinkender Wassermenge in der Waschflotte schnell in Wasser löslich sein.

All diese Anforderungen lassen sich nicht mehr allein auf physikalischem Wege erfüllen, sondern erfordern den Einsatz leistungsfähigerer Tenside. Die als "New Generation of Surfactants" bezeichneten Gemini- oder auch Zwillings-tenside (M. J. Rosen, Chemtech, No. 3 (1995) 30) sind, sofern ihre Struktur optimal gewählt ist, deutlich leistungsfähiger als ihre konventionellen Äquivalente und bieten darüber hinaus, bei der Wahl der richtigen Strukturvariante, eine hohe Multifunktionalität und helfen somit, die Reinigungsleistung der Formulierung zu steigern.

Bei den in den Anmeldungen WO 95/19953 und WO 95/19955 beschriebenen Geminipolyhydroxyfettsäure- und Geminipolyetherfettsäureamiden handelt es sich um nichtionische Geminitside. Im Vergleich zu den heute bekannten nichtionischen Tensiden bieten diese Verbindungen jedoch keine besondere Steigerung der Effizienz. Auch kann die Multifunktionalität dieser Verbindungen nur durch eine deutliche Steigerung der Molekülmasse erzielt werden, was hinsichtlich der Schonung des Ökosystems als eher kontraproduktiv betrachtet werden muß.

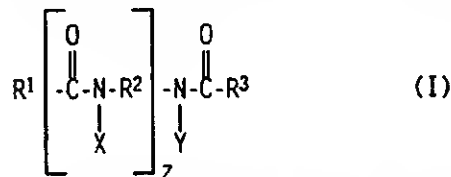
Werden jedoch anionische Geminitside, wie sie in der oben erwähnten deutschen Patentanmeldung P 44 40 328.3 oder in der deutschen Patentanmeldung 196 22 612 beschrieben sind (Formel I), eingesetzt, kommt man zu einer signifikanten Effizienzsteigerung der Endformulierungen.

Das ist möglich, weil die Geminitside nach dieser Anmeldung deutlich effizienter als konventionelle anionische Tenside sind, beispielsweise hinsichtlich der kritischen Mizellbildungskonzentration, Grenzflächenspannung, Wasserlöslichkeit, Härtestabilität, Lösungsvermittler Wirkung und Waschkraft, und darüber hinaus aufgrund ihrer besonderen Struktur besonders hautmild und biologisch abbaubar sind.

Ein Bedarf an fortschrittlichen, verbesserten Endformulierungen besteht natürlich nicht nur bei Reinigungsmitteln, sondern auf allen Gebieten, auf denen Tenside eingesetzt werden.

Gegenstand der deutschen Patentanmeldung 196 16 096.0 sowie von WO 97/01298 ist die Verwendung der in DE 44 40 328 A1 sowie in WO 96/14926 beschriebenen Geminitside in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln. Von den Reinigungsaufgaben wird das Reinigen von harten Oberflächen genannt, wobei Polyvinylchlorid ausdrücklich erwähnt wird. Von den Körperpflegemitteln werden solche für Haut und Haar erwähnt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Geminitsiden gemäß DE 44 40 328 A1 mit der allgemeinen Formel (I),



in der R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander jeweils für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 7 bis 17 Kohlenstoffatomen stehen;

R<sup>2</sup> einen Spacer aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die 0 bis 20 Sauerstoffatome, 0 bis 20 Stickstoffatome, 0 bis 4 Schwefelatome und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält, die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen aufweist und die 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20 Alkoxygruppen enthält;

X und Y unabhängig voneinander jeweils einen Substituenten der Formel II



bedeuten,

in der

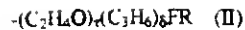
$\alpha = 0$  bis 50, vorzugsweise 10 bis 30,

$\beta = 0$  bis 60, vorzugsweise 20 bis 40, und

$\alpha + \beta = 1$  bis 100, vorzugsweise 10 bis 50, ist,

wobei R<sup>2</sup> nicht C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ist, wenn  $\beta = 0$  ist, oder

X und Y unabhängig voneinander jeweils einen Substituenten der Formel II



bedeuten,

in der

$\tau = 0$  bis 20, vorzugsweise 0 bis 8,

$\delta = 0$  bis 20, vorzugsweise 0 bis 12, und

$\tau + \delta = 1$  bis 40, vorzugsweise 5 bis 20 ist,

wobei  $R^2$  nicht  $C_7H_4$  ist, wenn  $\beta = 0$  ist,

wobei die Alkoxideinheiten statistisch oder blockweise eingehunden sind und die Reihenfolge beliebig ist und wobei FR 10  
für einen funktionellen Rest  $-CH_2-COOM$ ,  $-SO_3M$ ,  $-P(O)(OM)_2$ ,  $-C_2H_4-SO_3M$  oder  $-O-C(O)-C_2H_3(SO_3M)-CO_2M'$  steht,

worin M und M' ein Alkali-, Ammonium-, Alkanolammonium- oder  $\frac{1}{2}$  Erdalkalium bedeutet,

als Bestandteil von Formulierungen zur Reinigung von harten oder weichen Oberflächen, für kosmetische Zwecke, zur 15  
Körperpflege, für agro- oder hydrochemische Zwecke; von Textil- oder Lederhilfsmitteln und Desinfektionsmitteln; als Dispergator in Beschichtungsmitteln, therapeutischen Zubereitungen sowie bei Emulsions- oder Suspensionspolymeri- 20  
sationen, als Flotationshilfsmittel bei der Erzaufbereitung.

Die Geminitside (I) sind in den Formulierungen, Mitteln oder Mischungen je nach Verwendungszweck oder Fallge-  
staltung im allgemeinen in Mengen von mindestens 0,1 Gew.-% enthalten. Sie können als Mischung aus mehreren unter 25  
die Formel (I) fallenden Individuen eingesetzt werden, z. B. als Mischung verschiedener Homologen (sowohl hinsicht-  
lich der C-Kettenlänge der lipophilen Ketten  $R^1$  und  $R^3$  als auch des Spacers  $R^2$  oder der Alkoxyetherketten X und Y) oder als Mischung von Verbindungen mit verschiedenem Funktionalisierungsgrad, zum Beispiel Sulfierungsgrad zwi-  
schen 1 und 2, vorliegen. Der Alkoxylierungsgrad ist jeweils ein Mittelwert und kann jeden beliebigen, auch nicht ganz-  
zahligen Wert in den angegebenen Grenzen annehmen.

### 1. Formulierungen für die Reinigung von harten oder weichen Oberflächen 25

Die harten Oberflächen, die erfindungsgemäß gereinigt werden, können solche von anorganischen, organischen und/  
oder anorganisch-organischen Materialien sein. Anorganische Materialien sind beispielsweise Metalle oder Metalllegie-  
rungen, z. B. Eisen, Stahl, Eisenlegierungen, wie mit Nickel-, Chrom-, Vanadium- und/oder Wolfram legierte Stähle, 30  
Aluminium und Aluminiumlegierungen, wie Duraluminium und Silumin; Zink, verzinkten Metallen, Kupfer und Kup-  
ferlegierungen, wie Messing und Bronze, Titan, Magnesiumlegierungen, Silber- und Silberlegierungen.

Andere anorganische Materialien, deren harte Oberflächen erfindungsgemäß gereinigt werden, sind Silicium, dotiertes 35  
Silicium, Siliciumdioxid und/oder andere Metall und/oder Nichtmetalloxide enthaltende Materialien, z. B. Gläser, wie  
Fensterglas, Kristallglas, Quarzglas, feuerfestes Glas, Apparateglas und Emailbeschichtungen; glasiertes oder unglasier-  
tes Porzellan oder Steingut, Fliesen und Kacheln, Wandputz, abgebundene Kalk-, Zement und/oder Gipsmörtel nach 40  
Aufbringen vor Ort oder in vorgefertigten Elementen sowie Beton.

Von den organischen Materialien, deren harte Oberflächen erfindungsgemäß gereinigt werden, seien genannt: Holz  
und Holzprodukte, wie Parkett, Pfosten, Ständer, Gartenzäune und hölzerne Fassadenverkleidungen; hart vulkanisierte  
natürliche oder synthetische Kautschuke; weiterhin Polymere, wie Polyolefine, z. B. Polyethylen und Polypropylen so-  
wie Copolymere des Ethylens und/oder Propylens, Polyurethan, Polyethylenterephthalat, Polycarbonat, Poly(meth)acry- 45  
late, Polyacryl - nitril, Polyamide-6, -6.6 und -12, Polyetheramide, Polyesteramide, Polyetheresteramide, Polystyrol,  
Styrolcopolymere, wie Styrol-Acrylnitril- und Styrol-Butadien-Acrylnitril-Copolymere, Melaminharze, Polybutylentere-  
phthalat, Polyvinylchlorid und Epoxiharze, soweit diese Polymeren hart eingestellt sind. Typische harte Polymerober-  
flächen sind z. B. Arbeitsplatten in Küchen. Andere geeignete organische Materialien mit harter Oberfläche sind Be-  
schichtungen, z. B. aus Lösemittelhalogenen, wäßrigen oder pulverförmigen Lacken mit den verschiedenartigsten Binde- 50  
mitteln oder aus Dispersionsfarben.

Organisch-anorganische Materialien mit harten Oberflächen sind z. B. Bitumen und mineralische Stoffe enthaltende  
Massen, wie Straßenbeläge und Dachabdeckungen.

Materialien mit weichen Oberflächen, die erfindungsgemäß gereinigt werden, sind z. B. die zuvor erwähnten organi-  
schen Polymeren, soweit sie elastisch oder weich sind oder elastisch oder weich eingestellt werden können; wie z. B. 55  
weichgemachtes PVC, sowie Polyorganosiloxane. Als erfindungsgemäß zu reinigende Materialien mit weicher Oberflä-  
che werden im Rahmen dieser Erfindung auch natürliche oder synthetische Fasern oder Produkte daraus angesehen, wie  
lanolinhaltige Rohwolle; Gewebe oder Gewirke mit Schlichte oder anderen temporären Appreturen oder Mitteln; Roh-  
baumwolle, cellulosische Materialien, wie z. B. Altpapier.

Die genannten Formulierungen für die Reinigung schließen solche für die Industrie, das Verkehrswesen, Handel und 55  
Gewerbe und für den privaten Sektor ein. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Erzaufbereitende Industrie, Metall-  
und metallverarbeitende Industrie, Automobil- und Automobilzulieferindustrie, Elektroindustrie, Elektronikindustrie,  
Photoindustrie und -gewerbe, Freizeitindustrie und -gewerbe, Baustoffindustrie, Brauindustrie und -gewerbe; Nahrungs-  
mittelindustrie (z. B. Verarbeitung oder Herstellung von Fleisch-, Geflügel-Milch- Fischprodukten) Tiernahrungsmittel-  
industrie, Kosmetika-Industrie, Pharmaindustrie, Agroindustrie, Gastronomie, Gesundheitswesen, Handwerksbetriebe, 60  
professionelles Reinigungsgewerbe und öffentliches Verkehrswesen.

Beispiele für zu reinigende Objekte sind Gebäude mit Wohn-, Büro- oder Geschäftsräumen der verschiedensten Art  
sowie Sanitäräumen, Lagerhäuser, Brauereien, Einzelhandelsgeschäfte, wie Bäckereien, Metzgereien und Supermärkte;  
Krankenhäuser, Pflegeheime, Altersheime, Verwaltungsgebäude, Fabrikgebäude, Arztpraxen; weiterhin Kraftfahrzeuge  
(PKW und LKW), Autobusse, Straßentankfahrzeuge (innen und außen), Eisenbahnkesselwagen, Personen- und Güter- 65  
wagen sowie Luftfahrzeuge und Schiffe; ferner Gebäudefassaden, gekachelte oder gestrichene Wände, Fußböden aus  
Holz (Parkett, Dielen) mit Estrich oder textilen oder Kunststoffbelägen, Signal- und Beleuchtungseinrichtungen, Möbel,  
Geländer, Schildbrücken, Schilder, Warnbaken, Begrenzungspfähle, Kessel, Geschirr, Glasscheiben, Straßen und Wege.

Hofbefestigungen, Straßen- und Eisenbahntunnel.

Von den Anschmutzungen, die erfindungsgemäß von den harten oder weichen Oberflächen entfernt werden, seien Öle und Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, Kohlenstoff in Form von Ruß oder Graphit, Blutflecken, Stärke und Stärkederivate, Zucker und Zuckerderivate, Staub, Farbstoffe, Kühlflüssigkeiten, Schneid-, Trenn-, Schmier- und Fluxöle (auf Werkstücken) genannt.

Industrielle und institutionelle Reiniger sind typischerweise Allzweckreiniger, Schaumreiniger, Gelreiniger, CIP-Reiniger (cleaning in place-Reiniger für automatisierte Reinigungsvorgänge, z. B. in Molkereien, Brauereien, der Nahrungsmittel- oder Getränkeindustrie, der Pharmaindustrie bzw. der Galenik) oder Sanitärreiniger.

Die Reiniger können stark basisch mit hohem Elektrolytgehalt sein und bei Bedarf Bleichmittel (wie Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit) oder Desinfektionsmittel sowie Entschäumer enthalten (z. B. in der Flaschenreinigung). Auch die gängigen Enzyme können in den industriellen und institutionellen Reinigern enthalten sein.

Hinsichtlich der Reinigungsarten, für die sich die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen, herrscht große Vielfalt. Beispielhaft seien Reinigungsbäder (stationär oder bewegt), Sprühreinigung, Ultraschall-, Dampfstrahl- und Hochdruckreinigung erwähnt, gegebenenfalls in Kombination mit mechanischer Reinigung, z. B. durch rotierende Bürsten.

In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln können neben den Geminitsiden (I) eine Reihe von Komponenten enthalten sein, die sich auch in Waschmitteln finden. Das sind im einzelnen:

### 1.1 Enzyme

Eine ganze Reihe von Enzymen können in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein, so zum Beispiel Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie Mischungen der jeweiligen Enzyme. Auch andere Enzyme können in Waschmittelformulierungen eingearbeitet werden, wobei sie, wie die vorgenannten, von verschiedenster Herkunft aus Bakterien, Pilzen, z. B. Hefepilzen, und anderen Pflanzen stammen, aber auch tierischen Ursprungs sein können.

Unterschiedliche Faktoren bestimmen die Auswahl einzelner Enzyme, wie beispielsweise die pH-Aktivitäts- und/oder Stabilitätsoptima, die Thermostabilität, die Stabilität gegenüber verschiedenen Tensiden, Buildern usw. Enzyme werden in Einwaagen bis zu 5 mg, bevorzugt 0,01 mg bis 3 mg aktives Enzym auf ein Gramm Waschmittelformulierung eingesetzt, d. h. 0,001% bis ca. 5% in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen. Für Proteasen gilt eine Einsatzkonzentration einer Aktivität von 0,005 bis 0,1 Anson Einheiten (Anson Units = AU) pro Gramm erfindungsgemäßer Formulierung.

### 1.2 Enzymstabilisatoren

Dazu gehören wasserlösliche Quellen von Calcium und/oder Magnesiumionen, die häufig zugesetzt werden müssen, damit das Buildersystem nicht auch diese Zentralatome der Enzyme entfernt und sie damit deaktiviert. Calciumionen sind hier im allgemeinen effektiver als Magnesiumionen. Zusätzliche Stabilisierung kann durch den Zusatz von Boraten (z. B. Severson, U.S. 4,537,706) erfolgen. Typischerweise enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 Millimole Calciumionen pro Liter Endformulierung. Obwohl die Konzentration in verschiedenen Formulierungen abhängig von den verwendeten Enzymen variieren kann, sollten immer genug Calciumionen nach der Komplexierung durch das Buildersystem und durch Seifen verfügbar sein, um die Enzyme aktiviert zu halten. Jedes wasserlösliche Calcium- oder Magnesiumsalz kann verwendet werden. Es seien hier die folgenden Beispiele, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, erwähnt: Calciumchlorid, -formiat, -sulfat, -hydroxid, -malat, -maleat, -acetat und die entsprechenden Magnesiumsalze. Abhängig von der Menge und Art der verwendeten Enzyme enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen 0,05% bis 2% wasserlösliche Calcium und/oder Magnesiumsalze. Boratstabilisatoren sind zu 0,25% bis 10%, bevorzugt 0,5% bis 5% und besonders bevorzugt 0,75% bis 3% berechnet als Borsäure in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten. Die zugesetzten Boratstabilisatoren müssen in der Lage sein, Borsäure bilden zu können. Hier ist der direkte Einsatz von Borsäure bevorzugt, doch können auch, ohne darauf einzuschränken, Boroxid, Borax, andere Alkaliborate und substituierte Borsäuren, wie z. B. Phenyl-, Butyl- und p-Bromphenylborsäure, eingesetzt werden.

### 1.3 Bleichsysteme - Bleichmittel und Bleichaktivatoren

Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist die Verwendung eines Bleichsystems, sei es Bleichmittel und -aktivator oder lediglich ein Bleichmittel, optional. Sofern verwendet, werden die Bleichmittel in Mengen von 1 bis 30%, bevorzugt 5 bis 20% eingesetzt. Sofern eingesetzt werden Bleichaktivatoren in Mengen von 0,1 bis 60% des Bleichmittels verwendet. Bevorzugt werden also 0,5 bis 40% Bleichsystem, bezogen auf die erfindungsgemäße Formulierung, eingesetzt. Alle für die Reinigung von Textilien, harten Oberflächen (Industrie- und Haushaltsreiniger, Geschirrspülmittel) oder andere Reinigungsaufgaben geeignete Bleichmittel können eingesetzt werden. Dazu zählen sowohl auf Sauerstoffbasis arbeitende Bleichmittel wie auch andere Systeme. Perborate, z. B. Natriumperborate, sei es als Mono- oder Tetrahydrat, können eingesetzt werden, ebenso wie Percarbonsäure-Bleichmittel und deren Salze. Zu den geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Magnesiumperoxyphthalat-hexahydrat, Magnesium-metachlorperbenzoat, 4-Nonylamino-4-oxoperoxybutansäure, Diperoxydodecandisäure und, besonders bevorzugt, 6-Nonylamino-6-oxoperoxyacprinsäure (Burns et al., U.S. 4,634,551). Persauerstoffbleichmittel können ebenfalls eingesetzt werden. Zu geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Natriumcarbonatperoxyhydrat und vergleichbare Percarbonate, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat, Natriumperoxid und Persulfatbleichmittel. Auch Mischungen von Bleichmitteln können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen eingesetzt werden. Persauerstoffbleichmittel werden bevorzugt mit Bleichaktivatoren kombiniert, zu denen, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf zu beschränken, Nonanoyloxy-phenylsulfonat, Tetraacetylenylendiamin und deren Mischungen sowie andere in U.S.

4.634.551 erwähnte Kombinationen von Bleichmitteln und -aktivatoren gehören. Ganz besonders bevorzugt als Bleichaktivatoren sind Amüderivate der Formeln  $R^1N(R^2C(O)R^3C(O)L$  oder  $R^1C(O)N(R^2)R^3C(O)L$ , wobei  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und L jedwede für nucleophile geeignete Abgangsgruppe (z. B. Phenylsulfonat) bedeuten. Als Beispiele seien hier die folgenden Verbindungen erwähnt: (6-Octanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Nonanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Decanamidocaproyl)oxyphenylsulfonat und deren Mischungen. Acylactamaktivatoren gehören zu einer anderen Klasse bevorzugter Bleichaktivatoren, hier besonders Acylcaprolactam und Acylvalerolactam mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxyaryl- und Alkylaryl-acylgruppen, die 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Unter den nicht auf Sauerstoff basierenden Bleichmitteln gehören sulfonierte Zink- und/oder Aluminium-phthalocyanine zu den bevorzugten Systemen.

#### 1.4 Buildersysteme

Ebenfalls optional können die erfindungsgemäßen Waschmittel Buildersysteme enthalten. Es können dabei sowohl anorganische wie organische Systeme eingesetzt werden. Sie werden in Waschmittelformulierungen eingesetzt, um die Partikelschmutzentfernung zu unterstützen und die Wasserhärte zu kontrollieren. Feste Formulierungen enthalten wenigstens ca. 0,5%, Flüssigformulierungen von 5 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 30% Builder. Granulierte Formulierungen enthalten 10 bis 80%, bevorzugt 15 bis 50% Builder. Niedrigere und höhere Konzentrationen sollen hier jedoch nicht ausgeschlossen werden. Zu den anorganischen Buildern zählen, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (z. B. Tripolyphosphate, Pyrophosphate und polymere Metaphosphate), Phosphonate, Silikate, Carbonate (auch Bicarbonate und Sesquicarbonat), Sulfate und Alumosilikate.

Beispiele für Silikatbuilder sind Alkalisilikate, besonders solche mit  $SiO_2 : Na_2O$  im Verhältnis 1,6 : 1 bis 3,2 : 1 und Schichtsilikate wie Natriumsilikate vom Typ  $NaMSi_2O_7 \cdot yH_2O$  (M steht für Na oder H,  $x = 1,9-4$ ,  $y = 0-20$ ). Besonders bevorzugt ist der mit SKS-6 bezeichnete Typ. Auch Magnesiumsilikate können hier eingesetzt werden. Alumosilikate sind ebenfalls nützlich in den erfindungsgemäßen Formulierungen und besonders wichtig in granularen Waschmittelformulierungen. Die verwendbaren Alumosilikatbuilder können mit der empirischen Formel  $[M_x(zAlO_2)_y] \cdot xH_2O$  beschrieben werden, z und y nehmen Werte von wenigstens 6 an, das molare Verhältnis von z zu y liegt im Bereich von 1,0 bis 0,5, x nimmt Werte von ca. 0 bis 30 an. Es kann sich sowohl um kristalline als auch um amorphe, synthetische oder natürlich vorkommende Alumosilikate handeln.

Auch organische Builder gehören zu den in den erfindungsgemäßen Formulierungen verwendbaren Buildern. Dazu gehören Polycarboxylate, wie Etherecarboxylate, cyclisch oder acyclisch, Hydroxypolycarboxylate, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure, Carboxymethoxybernsteinsäure und Polyparaginsäure, die alle in Form der Säure oder ihrer Alkali-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze eingesetzt werden können. Alkyl-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze der Polyessigsäure sind ebenso geeignet wie Salze der Zitronensäure oder Kombinationen von verschiedenen Buildern. Alkenylbernsteinsäuren und -salze sind besonders bevorzugte organische Builder. Monocarbonsäuresalze können ebenso entweder allein oder in Kombination mit einem der vorgenannten Builder in die erfindungsgemäßen Formulierungen eingearbeitet werden.

#### 1.5 Schmutzlösepolymer

Sämtliche zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlösepolymer können als Ingredienzien in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden. Als Bestandteil von Formulierungen tragen Schmutzlösepolymer zu einer leichteren Ablösung von Öl- und Fettschmutz bei, insbesondere bei Waschvorgängen und bei der Textilveredelung. Schmutzlösepolymer zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl hydrophile wie auch hydrophobe Bauelemente besitzen. Die Wirkungsweise von Schmutzlösepolymeren beruht auf einer Modifizierung der Faseroberfläche von Polyester- bzw. Baumwoll/Polyestermischgeweben mit Hilfe des hydrophilisierenden Polymers. Dabei bewirkt das hydrophile Segment des Schmutzlösepolymer eine leichtere Benetzung der Oberfläche, während das hydrophobe Segment als Ankergruppe fungiert.

Der Feuchtigkeitstransport (Wasserabsorption und Saugfähigkeit) wird bei den mit dem Schmutzlösepolymer behandelten hydrophoben Geweben wie Polyester oder Polyester/Baumwollmischgeweben erheblich verbessert. Außerdem verleihen sie den Stoffen antistatische und Gleiteigenschaften, wodurch die Handhabung dieser Fasern beim Schneiden und Nähen (Textilverarbeitung) erleichtert wird. Die Behandlung des Gewebes mit dem Schmutzlösepolymer ist als eine Art Imprägnierung zu verstehen, d. h. das Schmutzlösepolymer verbleibt für mehrere Waschkreisläufe auf der Faser.

Zur wichtigsten Gruppe von Schmutzlösepolymeren gehören Poly- bzw. Oligoester auf Basis Terephthalsäure/Polyoxyalkylenglykole/monomere Glykole.

Schmutzlösepolymer dieser Gruppe werden schon seit mehreren Jahren vermarktet. Zu den wichtigsten Verkaufsprodukten zählen u. a. ZELCON (Du Pont) MILEASE T (ICI), ALKARIL QCF/QCJ (Alkanil Inc.) und RE-PEL-O-TEX (Rhône-Poulenc). Bevorzugt sind im Rahmen der in dieser Erfindung beanspruchten Formulierungen Schmutzlösepolymer, die sich durch folgende empirische Summenformel beschreiben lassen:



Dabei repräsentiert (CAP) sog. "capping groups", die das Polymer am Ende verschließen. Der Endgruppenverschluß trägt zur Stabilisierung der Polymeren bei. Dabei steht (CAP) für eine Vielzahl von möglichen Endgruppen. Bevorzugte Endgruppen sind u. a. Sulfoarylgruppen, wie z. B. die Sulfobenzoyl-Gruppe, die in Form einer Umesterung mit Sulfobenzoesäurealkylester eingeführt werden kann. Der Einbau von Endgruppen wirkt sich dabei zum einen regulierend auf das Molekulargewicht aus, andererseits führt er zur Stabilisierung der gewonnenen Polymeren. Neben Sulfoaryl-Grup-

pen können auch ethoxylierte oder propoxylierte Hydroxyethan- und Hydroxypropansulfonate, so wie sie beispielsweise in WO 95/02029 und WO 95/02030 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Bevorzugte Endgruppen sind auch Poly(oxyethylen)monoalkylether, in denen die Alkylgruppe 1 bis 30 C-Atome enthält und bei denen die Polyoxoethylen-Gruppe aus 2-200 Oxyethylen-Einheiten besteht. Endgruppen dieser Art werden z. B. in WO 92/17523 und DE 40 01 415 beschrieben. In EP 0 253 567 und EP 0 357 280 werden im Besonderen solche endgruppenverschlossene Polyester (capped polyesters) beschrieben, die zum einen durch nichtionische Gruppen wie z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acyl- als auch durch ionische Succinatgruppen verschlossen werden. Grundsätzlich sind auch Mischungen verschiedener Endgruppen möglich, wobei x Werte von 0-2 annimmt. Die Gruppe (EG/PG) steht für eine Oxyethylenoxy-, Oxypropylenoxy-Gruppe oder Mischungen davon, wobei y Zahlenwerte von 0 bis 80 annimmt. Als eine Variation der o.g. Polyester wird auch das Einbringen von verzweigten monomeren Glykolbausteinen beschrieben, wie z. B. 1,2-Butylen-, 3-Methoxy-1,2-propylen-glykolen (EP 0 241 985).

Die Gruppe (T) steht u. a. für eine Terephthaloyl-Gruppe, die im Polymer sozusagen als Ankergruppe zwischen Schmutzlösepolymer und Substrat (Faser) fungiert. Bei sämtlichen zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlösepolymeren auf Oligo- bzw. Polyesterbasis ist die Gegenwart von Terephthaloyl-Gruppen essentiell für die Performance dieses Additivs. Neben Terephthaloylgruppen können jedoch auch aliphatische Analoga vertreten sein, wie z. B. Adipate, die durch Adipinsäure bzw. Adipinsäurediester eingebaut werden können. In DE 44 03 866 werden z. B. amphiphile Polyester beansprucht, die neben aromatischen auch aliphatische Dicarbonsäuren beinhalten und als Waschmitteladditiv bzw. Schmutzlösepolymer eingesetzt werden. Dabei nimmt x Werte von 1 bis 50 an.

Jedes (I) steht für eine interne anionische Gruppe mit q = 0-30. Der Einbau von anionischen Gruppen, in erster Linie Sulfoisophthaloyl-Gruppen in das Polymergerüst, stellt sich als sehr vorteilhaft für die Performance des Schmutzlösepolymeren heraus. Die Sulfoisophthaloyl-Gruppen stabilisieren das Polymer und inhibieren den Übergang von der gewünschten amorphen Form zur schlechter löslichen kristallinen Form des Polymers. In US 4 427 557 und EP 00 66 944 werden solche anionischen Modifikationen der o.g. Polyester beschrieben, die als eine weitere Polymerisationskomponente das Natriumsalz der Sulfoisophthalsäure beinhalten. Die polymerisierten Polyethylenglykole (PEG) besitzen Molmassen von 200-1000 und ergeben nach ihrer Polymerisation mit Ethylenglykol und Terephthalsäure Polyester mit Molgewichten von 2000-10 000.

DEG steht für eine Di(oxyethylen)oxy-Gruppe mit s = 0-80.

Jedes (En) steht für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut ist, wobei t = 0-25 und die Alkylgruppen 2-6 C-Atome enthalten. In den meisten Fällen handelt es sich bei den Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppen um Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen, wobei die Molekulargewichte erheblich variieren können. Neben Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen können auch Poly(oxypropylen)oxy-Gruppen vertreten sein sowie alle denkbaren Mischungen. In DE 14 69 403 wird z. B. ein Verfahren zur oberflächenverändernden Behandlung von aus Polyestern abgeleiteten Artikeln beschrieben. Dabei sind die hergestellten Polyester aus ET-Einheiten aufgebaut mit ET : POET = 2-6 : 1, wobei Polyethylenglykole mit Molgewichten von 1000-4000 eingesetzt werden. US 3 959 230 beansprucht ET/POET-Polyester mit ET : POET = 25 : 75-35 : 65, wobei niedermolekulare Polyethylenglykole mit Molgewichten von 300-700 eingesetzt werden und die gewonnenen Polyester Molgewichte von 25 000-55 000 aufweisen.

Jedes (CAR) steht für eine Carbonylgruppe (C = O) einer Carbonateinheit, wobei r eine Zahl von 0 bis 80 darstellt. Es zeigt sich, daß durch Einbau von Carbonatgruppen in Form von Kohlensäureestern in das Polymergerüst die Performance der Schmutzlösepolymeren weiterhin gesteigert werden kann. Einerseits lassen sich Polymere dieses Typs leichter dispergieren, zum anderen ist es möglich, mit Hilfe von Kohlensäureestern fließfähige, pumppbare Polymere zu erhalten, was hinsichtlich der meist üblichen Konfektionierung deutliche Vorteile bringt. Die durch die obige empirische Summenformel beschriebenen Schmutzlösepolymeren auf Poly- bzw. Oligoesterbasis besitzen Molekulargewichte zwischen 200 und 100 000. Bevorzugt sind meist Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 25 000.

Neben dieser Klasse von Schmutzlösepolymeren können im Rahmen der beanspruchten Formulierungen auch Cellulose-Derivate eingesetzt werden. Solche Produkte sind kommerziell erhältlich z. B. als Hydroxyether der Cellulose unter der Produktbezeichnung METHOCCEL (Dow). Bevorzugt sind Cellulose-Derivate mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- und C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylocellulosen (US 4.000.093). Als weitere Gruppe von Schmutzlösepolymeren können auch Poly(vinylester)-Verbindungen eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Pfropfpolymerisate von Polyvinylacetat und Polyoxoethylenglykol bevorzugt. Produkte dieser Art sind marktgängig, wie z. B. SOKALAN HP 22 (BASF). Soweit Schmutzlösepolymeren in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden, beträgt der Gehalt 0,01 bis 10,0 Gew.-%. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die entsprechende Formulierung.

#### 1.6 Chelatbildende Agentien

In den erfindungsgemäßen Formulierungen sind optional auch Eisen- und Manganionen unter Chelatbildung komplexierende Agentien enthalten, die zu der Gruppe der Aminocarboxylate, Aminophosphonate, polyfunktionalisierten Aromaten (z. B. Dihydroxybenzolsulfonsäurederivate) gehören. Auch Mischungen der verschiedenen Chelatierungs-Agentien sind wirksam. Ein bevorzugtes bioabbaubares chelatbildendes Agens ist Ethylendiamindsuccinat. Die vorgenannten Agentien werden in Anteilen von 0,1 bis 10%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3,0%, der Waschmittelformulierung eingesetzt.

#### 1.7 Komponenten zur Entfernung von Ton- oder Lehmschmutz und Verhinderung der Wiederanschmutzung

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können zu diesem Zweck alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, Amine, unabhängig davon, ob es sich hier um mono-, oligo- oder polymere Amine handelt, enthalten. Für feste Formulierungen liegt die Einsatzmenge bei 0,01 bis 10%, bei Flüssigformulierungen bei 0,01 bis 5% der Gesamtformulierung. Andere Gruppen von Verbindungen, die diese Eigenschaften aufweisen, sind kationische Verbindungen (wie in EP-A-0 111 984), zwiterionische Polymere (wie in EP-A-0 112 592) oder Carboxymethylcellulose, die ebenfalls das Schmutztragevermö-



gen einer Waschflotte zu steigern vermag.

### 1.8 Polymere Dispersionshilfen (Cobuilder)

Diese Additive werden in Mengen von 0,1 bis 7,0% der erfindungsgemäßen Gesamtformulierung eingesetzt, wobei es sich um Polycarboxylate oder um Polyethylenglykole handelt, die sowohl die Wirkung des eingesetzten Builders verstärken als auch Inkrustierungen und Wiederanschmutzungen verhindern und bei der Ablösung von Partikelschmutz eine Rolle spielen. Die hier einsetzbaren Verbindungen werden durch Polymerisation oder Copolymerisation von geeigneten ungesättigten Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridmonomeren erhalten. Hier sind Polyacrylate aber auch Maleinsäureanhydrid/Acrylsäure-Copolymerisate bevorzugt. Die Molekulargewichte der ersteren bewegen sich in einem Bereich von 2000 bis 10 000, bevorzugt 4000 bis 7000 und besonders bevorzugt im Bereich von 4000 bis 5000. Geeignete Copolymerisate weisen Molgewichte von 2000 bis 100 000, bevorzugt 5000 bis 75 000 und besonders bevorzugt 7000 bis 65 000 auf. Verwendbare Polyethylenglykole weisen Molgewichte im Bereich 500 bis 100 000, besonders bevorzugt 1500 bis 10 000 auf. Auch Polyasparagat und -glutamate können zusammen mit Zeolith-Buildern eingesetzt werden, wobei die verwendbaren Polyasparagat mittlere Molgewichte von ca. 10 000 aufweisen.

### 1.9 Optische Aufheller

Alle nach dem Stand der Technik bekannten optischen Aufheller sind in den erfindungsgemäßen Formulierungen einsetzbar. Sie werden zu 0,05 bis 1,2%, bezogen auf die Gesamtformulierung, eingearbeitet. Einige nicht einschränkende Beispiele für geeignete Verbindungsgruppen seien im folgenden genannt: Sülbenderivate, Pyrazoline, Cumarin, Carbonsäuren, Methincyanine, Dibenzothiophen-5,5-dioxid, Azole, 5- und 6-gliedrige Heterocyklen.

### 1.10 Schaumminhibitoren

Je nach genauer Zusammensetzung (d. h. Schäumvermögen der verwendeten Tenside) und Art des Schaumminhibitors müssen 0 bis 5% (bezogen auf Gesamtformulierung) davon eingesetzt werden. Monofettsäuresalze werden in einer Menge von 0 bis zu 5%, bevorzugt jedoch 0,5 bis 3% eingesetzt. Silicone werden in einer Menge bis zu 2%, bevorzugt jedoch 0,01 bis 1% und besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,5% eingesetzt. Zu den Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Schaumminhibitor eingesetzt werden können, gehören Monofettsäuren und ihre Salze, mit C-Kettenlängen von 10 bis 24, bevorzugt jedoch 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Auch hochmolekulare nicht oberflächenaktive Verbindungen, wie Paraffine, Fettsäureester (z. B. Triglyceride), aliphatische Ketone, N-alkylierte Aminotriazine oder Di- bis Tetraalkyldiaminehlorotriazine, Monostearylphosphate und Monostearylalkylolphosphatester können eingesetzt werden. Auch Silicone können in der vorliegenden Formulierung als Schaumminhibitoren eingesetzt werden, ebenso wie Mischungen von Siliconen und Silan-modifizierten Silikaten, i. a. können hier Polyalkylenglykole als Lösungsmittel eingesetzt werden.

In den Reinigungsmitteln können die Geminitenside (I) mit einer Vielzahl von weiteren als Bestandteile von Reinigungsmitteln bekannten Komponenten kombiniert werden, z. B. mit Schmutzredistributionsinhibitoren (z. B. Phosphaten, Polyphosphaten, Silikaten, Metasilikaten, Citraten, Tartraten, Gluconaten, Phosphonsäuren, Phosphonalkylcarbonsäuren), Nitrilcarbonsäuren (wie Nitrilotriessigsäure), Korrosionsinhibitoren, organischen Lösungsmitteln (wie Paraffinen, Isoparaffinen), chlorierten und/oder fluorierten Kohlenwasserstoffen, Terpenen, wasserlöslichen oder -mischbaren Siliconölen, Alkylenglykolen (C<sub>2</sub> bis C<sub>22</sub>), Alkoholen (C<sub>2</sub> bis C<sub>22</sub>), Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Desinfektions- und Konservierungsmitteln (wie Phenoxyethanol, Methyltribromglutaronitril), Wachsesteren und kationischen Polymeren.

## 2. Formulierungen für die Körperpflege oder kosmetische Zwecke

Formulierungen, in denen die Geminitenside (I) eingesetzt werden können, sind z. B. Bodylotionen, Aftershave, Hautaufhellungsmitteln, Bräunungscremes, wasserfeste Sonnenschutzcremes oder -lotionen, dekorative Kosmetika (wie Lippenstifte und Eyeliner), Shampoos, Babyshampoos, Waschele, Dusch- und Badegelen, Handwaschlotionen, Desodorantien (wie Roll-on oder Stift), Zahnputzmittel, Gebissreiniger, Mundwasser, Schaumbäder, Ölbäder, Ölschaumbäder, Make-up-Entferner, Gesichtereinigungscremes, Haarcremes (Pomaden), Haarconditioniergele, Haarentfernungsmittel (z. B. in Form von Cremes), Rasiergele oder -schäume, Massagecremes, Foundationcremes, Haarwellmittel, Haarfärbemittel, Stückseifen vom Kombibar-Typ, Syndetseifen und flüssige Handwaschseifen.

Von den sonstigen Ingredienzien, mit denen die Geminitenside (I) bei der Herstellung von Formulierungen für die Körperpflege oder kosmetische Zwecke kombiniert werden können, seien beispielsweise genannt: Alkylsarcosinate, Cellulose und Guarderivate, Aromaöle (wie Laveoöl, Rosmarin, Fichtennadel- und Latschenkieferöl oder Mundpflegearomaöl Dragoco ZM 0065), Parfümöle; Pflegeöle, wie Avocado-, Jojoba- und Teatree-Öl; UV-Absorber (wie in der EU-Direktive Nr. 76/768/CEE und ihren Anhängen und Modifikationen aufgeführt), Dihydroxyacetone, Cyclodextrine (leer z. B. als Geruchsbemmer oder gefüllt z. B. mit Duftstoffen und/oder Wirkstoffen) Vitamine, wie Vitamin A oder E, Vitaminderivate, wie Vitamin A-Palmitat, Squalan,  $\beta$ -Carotin und weitere Farbstoffe, Tocopherol und Tocopherolderivate (wie Tocopherolacetat), Retinylpalmitat Bisabolol, d-Panthenol, Ascorbinsäure, Antioxydantien, Pflanzensterioide (wie Ergosterin und  $\beta$ -Sitosterin) und deren Derivate, Cholesterin und dessen Derivate, Parabene und deren Derivate (wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butyl-Paraben), Perleffektstoffe, Entzündungsbemmer, Ceramide, Pseudoceamide, Imidazolidinylharnstoff, Diisooarachidylidiloleat, Polymere (wie Polyacrylamide, Carboxy-Vinyl-Polymere, Maleinsäureanhydrid-Oleat-Copolymere, Polyethylenglykolmono- oder -diester, Polyvinylpyrrolidon, Polysaccharide, Polyacrylate, Fluorkohlenwasserstoffe, kationische Polymere (wie Diethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymere, Antitranspirantien (wie Aluminium oder Zirconiumsalze), Zitronensäure, Milchsäure Hyaluronsäure, Octylmethoxycin-



namal, Phospholipide, Natriumpyrrolidoncarboxylat, Gelatine, Alginate, Albumin, Kollagen und Kollagenderivate, Bienenwachs, Carnaubawachs, Lecithin, Chlorhexidin-Salze, Benzethoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid, Triclosan, Triclocarban, Methylchlorisothiazolin, Methylisothiazolin, Chlorxylenol, DMDM-Hydantoin, Alkyltrimethylammoniumbromid, Salicylsäure und deren Derivate, Inositol-Derivate, acylierte Ethylendiamin-Derivate, für kosmetische Zwecke zugelassene Farbstoffe (wie sie beispielsweise in der Veröffentlichung "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seite 81 ff., zusammengestellt sind) sowie Guerbetalkohole.

### 3. Agro- und hydrochemische Formulierungen

- Die Geminitside (I) eignen sich weiterhin als Zusatzstoffe zu Pflanzenschutzmitteln, insbesondere Fungiziden, Herbiziden (z. B. mit Wirkstoffen wie Glyphosaten oder Sulfosaten), Insektiziden, Nematociden, Acariciden und Wachstumsregulatoren. Sie emulgieren die Wirkstoffe zu stabilen Spritzrührungen, die die besprühten oder begossenen Objekte gut benetzen.
- Die Geminitside (I) eignen sich auch als Viskositätsverminderer in Bewässerungssystemen sowie bei der Wasseraufbereitung und der Abwasserbeseitigung.

### 4. Textil- und Lederhilfsmittel, Desinfektionsmittel

- Die Geminitside (I) können weiterhin z. B. in Abkochhilfsmitteln für Baumwolle (Beuchen oder Bräuen), der Rohwollwäsche, in Walkhilfsmitteln, Egalisierungsmitteln, Schmelz- und Präparationsmitteln, Reservierungsmitteln, Avivagen, Dispersionen, Färbereizungsmitteln, Antielektrostatika, Detachiermitteln, Tierhautentfettungsmitteln, Gerbmitteln und Lederfeuchtungsmitteln angewandt werden.
- Auch in Desinfektionsmitteln können die Geminitside zusammen mit allen bekannten desinfizierenden Stoffen eingesetzt werden. Solche desinfizierenden Stoffe sind z. B. Phenole, Kresole, Chlorhexidinsalze, Benzethoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid, Triclosan, Triclocarban, Methylchlorisothiazolidin, Chlorxylenol, DMDM-Hydantoin und Alkyltrimethylammoniumbromid.

### 5. Verwendung als Dispergator

- Die Geminitside (I) eignen sich auch als Dispergatoren in Beschichtungsmitteln. Beispielsweise dispergieren und stabilisieren sie wirkungsvoll Pigmente in wasserverdünnbaren Lacken. Zu den dispergierbaren anorganischen Pigmenten zählen Titanoxid, Eisenoxid, Ceroxid, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumphosphate, Talcumpulver, Kaolin, Bariumsulfat, Aluminium- und Zirkonsalze. Von den organischen Pigmenten seien beispielhaft Phthalocyanin Grün und Blau, Ruß und Graphit genannt. Ebenso können die Geminitside in Dispersionsfarben eingesetzt werden, wo sie wiederum Pigmente, aber auch die polymeren Bindemittelteilchen dispergieren, die Dispersion stabilisieren und das Benetzen der Substrate fördern.
- Weiterhin lassen sich die Geminitside (I) als Dispergatoren in therapeutischen Zubereitungen verwenden. Diese Verwendung berührt sich mit der in Kosmetika. Ebenso wie in Cremes, Salben, Lotionen usw. mit kosmetischen Wirkstoffen können die Geminitside auch in Cremes, Salben, Lotionen usw. mit therapeutischer Zielrichtung eingesetzt werden.
- Eine andere Anwendung finden die Geminitside (I) bei der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, beispielsweise zur Herstellung von (Meth)acrylat-, Vinylacetat- oder Vinylpropionatdispersionen für Anstrich- oder Klebezwecke oder von (Co)polymerdispersionen von Acrylamid, Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Styrol und/oder Butadien, die durch radikalisch initiierte Polymerisation, z. B. mit Azoisobutyronitril als Starter, hergestellt wurden.

### 6. Erzaufbereitung

- Auch als Flotationhilfsmittel sind die Geminitside (I) vorzüglich geeignet, beispielsweise für oxidische und für sulfidische Erze.

#### Weitere Komponenten für die Verwendungen 2 bis 6 der Geminitside (I)

- Die Geminitside (I) können bei den obigen Verwendungen (2) bis (6) zusammen mit anderen Komponenten verwendet werden, sei es mit anderen Tensiden, sei es mit Komponenten, die für den jeweiligen Verwendungszweck der Geminitside bzw. der Formulierungen, Mittel, Mischungen, Zubereitungen usw. als Zusatzstoffe bekannt sind. Solche Zusatzstoffe werden in der Folge aufgezählt. Der Fachmann wird erkennen, bei welchen Verwendungen bzw. in welchen Formulierungen, Mitteln, Mischungen, Zubereitungen usw. sie jeweils eingesetzt werden können.
- Von diesen anderen Komponenten seien Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichsysteme, Chelatbildende Agentien, optische Aufheller und Schauminhibitoren genannt. Insoweit gelten auch hier die Erläuterungen unter Ziffer 1.

#### Weitere Tenside zur Kombination mit den Geminitsiden (I) für die Verwendungen 1 bis 6

- Neben den Geminitsiden (I) können jeweils Kombinationen oder einzelne der im folgenden genannten Tenside für die erfindungsgemäßen Verwendungen mit den Geminitsiden kombiniert werden. Hierbei werden gegebenenfalls 0,1 bis 99,9 Gew.-% dieser Tenside eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht der verschiedenen Tenside. Als nicht limitierende Beispiele für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen seien Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride,

Fettsäureester, Alkoxyate höherer Alkohole, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Alkylaminooxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylmono- oder -polyglycoside, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylmono- oder -polyglycoside und Alkylglucamide (z. B. N-Methylalkylglucamide) sowie nichtionische Geminitside bzw. verbrückte nichtionische Tenside (wie in WO 95/19951 (Polyhydroxyaminverbindungen), WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 sowie WO 95/20026 beschrieben) genannt. Als Beispiele für anionische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Seifen, Etherearbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate,  $\alpha$ -Olefin-sulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäurederivate (einschließlich der in WO 93/25646 beschriebenen), Dicarbonate (wie in DE 196 22 612 beschrieben), Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere Alkoholsulfate (primär und sekundär) Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate Sulfate und Carbonate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolaminen, Salze von Phosphatestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate (wie DOWFAX-Typen der Firma Dow), Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkenylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether genannt. Als Beispiele für kationische gängige grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazoliumderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisocoboliniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate genannt.

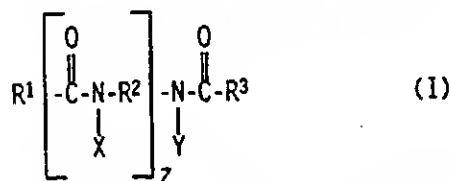
Als Beispiele für ampholytische und betainische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Carbobetaine, wie z. B. Kokosacylamidopropyltrimethylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Dimethylammoniohexanoat-acylamidopropan-(oder -ethan-)dimethyl-(oder-diethyl-)betain – alle mit C-Kettenlängen zwischen 10 und 18, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin genannt. Die oben erwähnten Amin-N-oxide können auch in polymerer Form vorliegen, wobei ein Verhältnis Amin- zu Amin-N-oxid von 10:1 bis 1:1 000 000 vorliegen muß. Die mittlere Molmasse beträgt 500 bis 1 000 000, besonders bevorzugt jedoch 5000 bis 100 000.

#### Weitere Komponenten für die Verwendungen 1 bis 6 der Geminitside (I)

Verschiedene weitere Komponenten können jeweils einzeln oder in Kombinationen mit den Geminitsiden (I) kombiniert werden. Von diesen Komponenten seien genannt: Trägerstoffe, Hydrotropica, Prozesshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Parfums, Lösungsmittel für Flüssigformulierungen (besonders bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen), feste Füller für Stückseifenformulierungen, Perglanzmittel, z. B. Distearoylglyceride, Konservierungsmittel, Pufferungssysteme und so weiter. Sollte ein höheres Schäumvermögen der Formulierung, wie z. B. in einigen Körperpflegemitteln, erforderlich sein, so kann dieses z. B. durch den Zusatz von  $C_{10}$ - $C_{16}$ -Alkanolamiden (in Konzentrationen von 1 bis 10% der Gesamtformulierung) erhöht werden. Auch weitere wasserlösliche Magnesiumsalze können zur Erhöhung des Schäumvermögens und der Fettlösekraft in Mengen von 0,1 bis 2% zugesetzt werden. Wenn notwendig, können einige der obengenannten Tensidkomponenten auch durch Adsorption auf poröse hydrophobe Substanzen stabilisiert und mit einer weiteren hydrophoben Schicht versiegelt in die Formulierung eingearbeitet werden.

#### Patentansprüche

1. Verwendung von Geminitsiden gemäß DE 44 40 328 A1 mit der allgemeinen Formel (I),



in der  $R^1$  und  $R^3$  unabhängig voneinander jeweils für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 7 bis 17 Kohlenstoffatomen stehen;

$R^2$  einen Spacer aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die 0 bis 20 Sauerstoffatome, 0 bis 20 Stickstoffatome, 0 bis 4 Schwefelatome und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält, die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen aufweist und die 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20 Alkoxygruppen enthält;

X und Y unabhängig voneinander jeweils einen Substituenten der Formel II



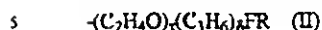
bedeuten,

in der

$\alpha$  = 0 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30,

$\beta$  = 0 bis 60, vorzugsweise 20 bis 40, und

$\alpha + \beta = 1$  bis 100, vorzugsweise 10 bis 50, ist,  
wobei  $R^1$  nicht  $C_2H_5$  ist, wenn  $\beta = 0$  ist, oder  
X und Y unabhängig voneinander jeweils einen Substituenten der Formel II



bedeuten,  
in der

$\tau = 0$  bis 20, vorzugsweise 0 bis 8,

10  $\delta = 0$  bis 20, vorzugsweise 0 bis 12, und

$\tau + \delta = 1$  bis 40, vorzugsweise 5 bis 20 ist,

wobei  $R^1$  nicht  $C_2H_5$  ist, wenn  $\beta = 0$  ist,

wobei die Alkoxideinheiten statistisch oder blockweise eingebunden sind und die Reihenfolge beliebig ist und wobei FR für einen funktionellen Rest  $-CH_2COOM$ ,  $-SO_3M$ ,  $-P(O)(OM)_2$ ,  $-C_2H_4SO_3M$  oder  $-O-C(O)-C_2H_3(SO_3M)-CO_2M'$  steht, worin M und M' ein Alkali-, Ammonium-, Alkanolammonium- oder  $\frac{1}{2}$  Erdalkalium- bedeutet,  
15 als Bestandteil von Formulierungen zur Reinigung von harten oder weichen Oberflächen mit, für kosmetische Zwecke, zur Körperpflege, für agro- oder hydrochemische Zwecke; von Textil- oder Lederhilfsmitteln und Desinfektionsmitteln; als Dispergator in Beschichtungsmitteln, therapeutischen Zubereitungen sowie bei Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen oder als Flotationshilfsmittel bei der Erzaufbereitung.

20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Geminitside (I) in einer Menge von mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die anderen Komponenten der Formulierung, Mischung oder Zubereitung, eingesetzt werden.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Geminiverbindungen (I) bei gleicher Grundstruktur eine Mischung von Homologen mit verschiedenen langen lipophilen Kohlenwasserstoffresten  $R^1$  und  $R^2$  und/oder verschiedenen langen Spacern  $R^3$  und/oder verschiedenen langen Alkoxyketten in den funktionellen Gruppen X und Y sind.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Geminitsid (I) zusammen mit mindestens einer weiteren anionischen, nichtionischen, kationischen, betainischen oder amphoteren grenzflächenaktiven Verbindung verwendet wird.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 4, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxyate von  $C_6-C_{30}$ -Alkoholen, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylenorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gebärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkylaminen, Alkylaminoxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside, Alkylglucamide, nichtionische Geminitside und nichtionische verbrückte Tenside und deren Mischungen eingesetzt werden.

6. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als anionische grenzflächenaktive Verbindungen Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate, alpha-Olefin sulfonate, alpha-Sulfofettsäurederivate, Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere primäre und sekundäre Alkoholsulfate, Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphatestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate, Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether und deren Mischungen eingesetzt werden.

7. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als kationische grenzflächenaktive Verbindungen Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazoliniumderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisochinoliniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate eingesetzt werden.

8. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als grenzflächenaktive Betaine und Ampholyte Kosacylamidopropylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Dimethylammoniohexanoat-acylamidopropan-(oder -ethan-)-dimethyl-(oder -diethyl-)-betain mit C-Kettenlängen von 10 bis 18 C-Atomen Sulfobetaine, Imidazolininderivate, Sojaöllipide und Lecithin eingesetzt werden.